

DIALOG(R)File 345:Inpadoc/Fam.& Legal Stat

(c) 2004 EPO. All rts. reserv.

18620057

Basic Patent (No,Kind,Date): JP 2003017271 A2 20030117 <No. of Patents: 001>

**ORGANIC ELECTROLUMINESCENT ELEMENT** (English)

Patent Assignee: HIRAO SHUNICHI; MITSUBISHI CHEM CORP

Author (Inventor): HIRAO SHUNICHI; OGATA TOMOYUKI; SATO YOSHIHARU

IPC: \*H05B-033/22; H05B-033/14

Derwent WPI Acc No: G 03-358020

Language of Document: Japanese

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applic No	Kind	Date
<b>JP 2003017271</b>	A2	20030117	JP 2001203617	A	20010704 (BASIC)

Priority Data (No,Kind,Date):

JP 2001203617 A 20010704

DIALOG(R)File 347:JAPIO

(c) 2004 JPO & JAPIO. All rts. reserv:

07523440 \*\*Image available\*\*

**ORGANIC ELECTROLUMINESCENT ELEMENT**

PUB. NO.: **2003-017271** [JP 2003017271 A]

PUBLISHED: January 17, 2003 (20030117)

INVENTOR(s): HIRAO SHUNICHI

OGATA TOMOYUKI

SATO YOSHIHARU

APPLICANT(s): HIRAO SHUNICHI

MITSUBISHI CHEMICALS CORP

APPL. NO.: 2001-203617 [JP 2001203617]

FILED: July 04, 2001 (20010704)

INTL CLASS: H05B-033/22; H05B-033/14

**ABSTRACT**

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide an organic electroluminescent element that does not require an addition of electron accepting molecules to the hole injecting layer and can drive at low voltage and at a high luminous efficiency, and can maintain stable light-emitting characteristics, and that is superior in heat resistance.

**SOLUTION:** This is an organic electroluminescent element in which an luminous layer 5 is pinched by a positive electrode 2 and a negative electrode 7 on a substrate 1 and a hole injecting layer 3 is formed between the luminous layer 5 and the positive electrode 2. The hole injecting layer 3 contains a pyrrole derivative having a specific structure and a mean molecular weight of 100-1,000,000, a transition metal and/or a transition metal ion.

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) **公開特許公報 (A)**

(11)特許出願公開番号

**特開2003-17271**

(P 2 0 0 3 - 1 7 2 7 1 A)

(43)公開日 平成15年1月17日 (2003.1.17)

(51) Int. Cl. 7

H05B 33/22  
33/14

識別記号

F I

H05B 33/22  
33/14

テーマコード (参考)

D 3K007  
B

審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全16頁)

(21)出願番号

特願2001-203617 (P 2001-203617)

(22)出願日

平成13年7月4日 (2001.7.4)

(71)出願人 599118137

平尾 俊一

兵庫県西宮市樋之池町18の5

(71)出願人 000005968

三菱化学株式会社

東京都千代田区丸の内二丁目5番2号

(72)発明者 平尾 俊一

兵庫県西宮市樋之池町18の5

(74)代理人 100086911

弁理士 重野 剛

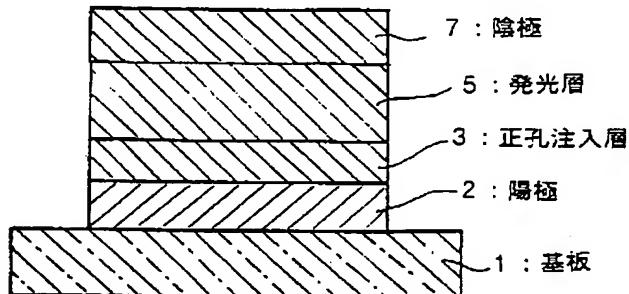
最終頁に続く

(54)【発明の名称】有機電界発光素子

(57)【要約】

【課題】 正孔注入層への電子受容性分子の添加を必要とすることなく、低電圧、高発光効率で駆動させることができ、かつ長期間に亘って安定な発光特性を維持することができ、耐熱性にも優れた有機電界発光素子を提供する。

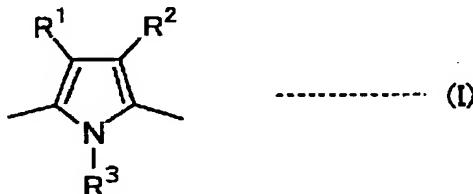
【解決手段】 基板1上に、陽極2及び陰極7により挟持された発光層5が形成され、発光層5と陽極2との間に正孔注入層3が形成された有機電界発光素子。正孔注入層3は、特定の構造を有した、重量平均分子量が100～1,000,000のピロール誘導体と遷移金属及び／又は遷移金属イオンを含有する。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 基板上に、陽極及び陰極により挟持された発光層を有する有機電界発光素子において、陽極と発光層との間に、下記一般式(I)で表わされる部分構造を有し、かつ、重量平均分子量が100~1,000,000であるピロール誘導体と、周期表における3族から11族までの少なくとも一種の金属及び/又は金属イオンを含有する層を有することを特徴とする有機電界発光素子。

## 【化1】



((I)式中、R<sup>1</sup>及びR<sup>2</sup>は、それぞれ独立して、水素原子、ハロゲン原子、シアノ基、ニトロ基、ヒドロキシル基、カルボキシル基、置換基を有していてもよいアルキル基、置換基を有していてもよいシクロアルキル基、置換基を有していてもよいアルカル基、置換基を有していてもよいアルケニル基、置換基を有していてもよいアミノ基、置換基を有していてもよいアミド基、置換基を有していてもよいアルコキシ基、置換基を有していてもよいシクロアルキルオキシ基、置換基を有していてもよいアルコキシカルボニル基、置換基を有していてもよい芳香族炭化水素環基又は置換基を有していてもよい複素環基を示す。R<sup>3</sup>は水素原子、又は置換基を有していてもよいアルキル基を示す。)

【請求項2】 前記ピロール誘導体と金属及び/又は金属イオンとを含有する層が、正孔注入層であることを特徴とする請求項1に記載の有機電界発光素子。

【請求項3】 前記金属及び/又は金属イオンの少なくとも一部が、前記ピロール誘導体中のピロール環の一部又は全部と配位結合を形成していることを特徴とする請求項1又は2に記載の有機電界発光素子。

【請求項4】 前記金属及び/又は金属イオンが、周期表の5族、8族、9族及び10族のいずれかに属するものである請求項1ないし3のいずれか1項に記載の有機電界発光素子。

【請求項5】 前記金属及び/又は金属イオンが、周期表の5族及び/又は白金族に属するものである請求項4に記載の有機電界発光素子。

【請求項6】 前記金属及び/又は金属イオンが、パラジウム、パナジウム、及びそれらのイオンよりなる群から選ばれるものである請求項5に記載の有機電界発光素子。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は有機電界発光素子に関するものであり、詳しくは、有機化合物から成る発光

層に電界をかけて光を放出する薄膜型デバイスに関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】 従来、薄膜型の電界発光(EL)素子としては、無機材料のII-VI族化合物半導体であるZnS、CaS、SrS等に、発光中心であるMnや希土類元素(Eu、Ce、Tb、Sm等)をドープしたものが一般的であるが、上記の無機材料から作製したEL素子は、

10 1) 交流駆動が必要(50~1000Hz)、  
2) 駆動電圧が高い(~200V)、  
3) フルカラー化が困難で特に青色に問題がある、  
4) 周辺駆動回路のコストが高い、  
という問題点を有している。

【0003】 しかし、近年、上記問題点の改良のため、有機薄膜を用いたEL素子の開発が行われるようになった。特に、発光効率を高めるため、電極からのキャリア注入の効率向上を目的として電極の種類の最適化を行い、芳香族ジアミンから成る正孔輸送層と8-ヒドロキシノリンのアルミニウム錯体から成る発光層とを設けた有機電界発光素子の開発( *Appl. Phys. Lett.*, 51巻, 913頁, 1987年)により、従来のアントラセン等の単結晶を用いたEL素子と比較して発光効率の大幅な改善がなされ、実用特性に近づいている。

【0004】 上記のような低分子材料を用いた電界発光素子の他にも、発光層の材料として、ポリ(p-フェニレンビニレン)、ポリ[2-メトキシ-5-(2-エチルヘキシルオキシ)-1,4-フェニレンビニレン]、ポリ(3-アルキルチオフェン)等の高分子材料を用いた電界発光素子の開発や、ポリビニルカルバゾール等の高分子に低分子の発光材料と電子移動材料を混合した素子の開発も行われている。

【0005】 有機電界発光素子の最大の課題は、駆動時の寿命である。駆動時の不安定性としては、発光輝度の低下、定電流駆動時の電圧上昇、非発光部分(ダークスポット)の発生等が挙げられる。これらの不安定性の原因はいくつか存在するが、有機層の薄膜形状の劣化が支配的である。この薄膜形状の劣化は、素子駆動時の発熱による有機非晶質膜の結晶化(又は凝集)等に起因すると考えられている。特に、駆動電圧の上昇については陽極と正孔輸送層のコンタクトが重要である。

【0006】 そこで、陽極と正孔輸送層のコンタクトを向上させるため両層の間に正孔注入層を設け、駆動電圧を低下させることが検討されている。

【0007】 正孔注入層に用いられる材料に要求される条件としては、陽極とのコンタクトがよく均一な薄膜が形成でき、熱的に安定、即ち、融点及びガラス転移温度(T<sub>g</sub>)が高いこと、好ましくは300℃以上の融点と100℃以上のガラス転移温度を有することが要求される。さらに、イオン化ポテンシャルが低く陽極からの正孔注

入が容易なこと、正孔移動度が大きいことが挙げられる。

【0008】従来、正孔注入層の材料としては種々のものが検討されており、例えばポルフィリン誘導体やフタロシアニン化合物（特開昭63-295695号公報）、スターバースト型芳香族トリアミン（特開平4-308688号公報）、ヒドロゾン化合物（特開平4-320483号公報）、アルコキシ置換の芳香族ジアミン誘導体（特開平4-220995号公報）、p-(9-アントリル)-N,N-ジ-p-トリルアニリン、ポリチエニレンビニレンやポリ-p-フェニレンビニレン、ポリアニリン等の有機化合物や、スパッタ・カーボン膜や、バナジウム酸化物、ルテニウム酸化物、モリブデン酸化物等の金属酸化物などが報告されている。

#### 【0009】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、陽極と正孔輸送層との間に正孔注入層を挿入する方法において、ポルフィリン誘導体やフタロシアニン化合物を正孔注入層として用いた場合、これらの膜自体による光吸収のためにスペクトルが変化したり、外観上着色して透明でなくなるという問題がある。

【0010】スターバースト型芳香族トリアミン、ヒドロゾン化合物、アルコキシ置換の芳香族ジアミン誘導体、p-(9-アントリル)-N,N-ジ-p-トリルアニリン等では、イオン化ポテンシャルが低く透明性がよいという利点はあるものの、ガラス転移点や融点が低いために耐熱性に劣り、連続駆動時の局所加熱に対する安定性が悪く、輝度低下や電圧上昇が問題になる。

【0011】一方、ポリアニリン等のポリマー系材料を用いた正孔注入層としては、ポリアニリン (Y. Yangら、Appl. Phys. Lett. 1994年、64巻、1245頁) やポリピロール (J.-W. Parkら、Thin Solid Film 2000年、363巻、259頁) が開示されている。しかし、これらのポリマーでは、有機電界発光素子への使用に供するためには、スルホン酸誘導体などの電子受容性分子を添加する必要がある。正孔注入層として用いるポリマーへの電子受容性分子の添加は、電子受容性分子の毒性等による生体への影響や、電子受容性分子によるポリマーの必要以上の酸化反応による有機電界発光素子の寿命への影響など、懸念すべき点を有している。

【0012】このように有機電界発光素子の駆動時における電圧が高く、耐熱性を含めた安定性が低いことは、ファクシミリ、複写機、液晶ディスプレイのバックライト等の光源としては大きな問題であり、特にフルカラー・フラットパネル・ディスプレイ等の表示素子としても望ましくない。

【0013】従って、本発明は、低電圧、高発光効率で駆動させることができ、かつ長期間に亘って安定な発光特性を維持することができ、耐熱性にも優れた有機電界発光素子を、電子受容性分子を必須としない正孔注入層

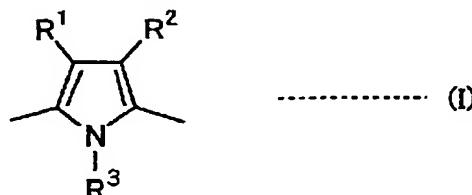
を用いて提供することを目的とする。

#### 【0014】

【課題を解決するための手段】本発明の有機電界発光素子は、基板上に、陽極及び陰極により挟持された発光層を有する有機電界発光素子において、陽極と発光層との間に、下記一般式(I)で表わされる部分構造を有し、かつ、重量平均分子量が100～1,000,000であるピロール誘導体と、周期表における3族から11族までの少なくとも一種の金属及び/又は金属イオンを含有する層を有することを特徴とする。

#### 【0015】

##### 【化2】



【0016】((I)式中、R¹及びR²は、それぞれ独立して、水素原子、ハロゲン原子、シアノ基、ニトロ基、ヒドロキシル基、カルボキシル基、置換基を有していてもよいアルキル基、置換基を有していてもよいシクロアルキル基、置換基を有していてもよいアラルキル基、置換基を有していてもよいアルケニル基、置換基を有していてもよいアミド基、置換基を有していてもよいアルコキシ基、置換基を有していてもよいシクロアルキルオキシ基、置換基を有していてもよいアルコキシカルボニル基、置換基を有していてもよい芳香族炭化水素環基又は置換基を有していてもよい複素環基を示す。R³は水素原子、又は置換基を有していてもよいアルキル基を示す。)

【0017】即ち、本発明者らは上記実状に鑑み、必ずしも正孔注入層への電子受容性分子の添加を必要とすることなく、低電圧、高発光効率で駆動させることができ、かつ長期間に亘って安定な発光特性を維持することができ、耐熱性にも優れた有機電界発光素子を提供することを目的として鋭意検討した結果、特定のピロール誘導体と遷移金属及び/又は遷移金属イオンとを含有する層を、陽極と発光層との間に設けることで、上記課題を40 解決することができることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0018】本発明において、上記特定のピロール誘導体と遷移金属及び/又は遷移金属イオンとを含有する層は、正孔注入層であることが好ましく、この金属及び/又は金属イオンの少なくとも一部は、ピロール誘導体中のピロール環の一部又は全部と配位結合を形成していることが好ましい。

【0019】本発明において、この金属及び/又は金属イオンは、周期表の5族、8族、9族又は10族に属するものであることが好ましく、特に、周期表の5族又は

白金族に属するものであることが好ましく、とりわけパラジウム、バナジウム、及びそれらのイオンよりなる群から選ばれるものであることが好ましい。

【0020】本発明において、前記特定のピロール誘導体と金属及び／又は金属イオンを含む層を用いることで、素子の発光特性と安定性を同時に改善することができる作用機構の詳細は明らかではないが、金属化合物とピロール誘導体とを混合することにより、該金属化合物由来の金属又は金属イオンがピロール環に配位した化合物が得られ、これを用いた結果として、この層の電気伝導度が高くなることによるものと推定される。この電気伝導度の向上により、発光層と陽極との電気的接合が改善され、駆動電圧が低下すると同時に連続駆動時の安定性も向上する。

#### 【0021】

【発明の実施の形態】以下に図面を参照して本発明の有機電界発光素子の実施の形態を詳細に説明する。

【0022】図1～3は本発明の有機電界発光素子の実施の形態を示す模式的な断面図であり、1は基板、2は陽極、3は正孔注入層、4は正孔輸送層、5は発光層、6は電子輸送層、7は陰極を各々表わす。

【0023】基板1は有機電界発光素子の支持体となるものであり、石英やガラスの板、金属板や金属箔、プラスチックフィルムやシートなどが用いられる。特にガラス板や、ポリエチル、ポリメタクリレート、ポリカーボネート、ポリスルホンなどの透明な合成樹脂の板が好ましい。合成樹脂基板を使用する場合にはガスバリヤ性に留意する必要がある。基板のガスバリヤ性が低すぎると、基板を通過する外気により有機電界発光素子が劣化することがあるので好ましくない。このため、合成樹脂基板のどちらか片側もしくは両側に緻密なシリコン酸化膜等を設けてガスバリヤ性を確保する方法も好ましい方法の一つである。

【0024】基板1上には陽極2が設けられるが、陽極2は正孔注入層3への正孔注入の役割を果たすものである。この陽極は、通常、アルミニウム、金、銀、ニッケル、パラジウム、白金等の金属、インジウム及び／又はスズの酸化物などの金属酸化物、ヨウ化銅などのハロゲン化金属、カーボンブラック等により構成される。陽極2の形成は通常、スパッタリング法、真空蒸着法などにより行われることが多い。また、銀などの金属微粒子、ヨウ化銅などの微粒子、カーボンブラック、導電性の金属酸化物微粒子等を適当なバインダー樹脂溶液に分散し、基板1上に塗布することにより陽極2を形成するともできる。陽極2は異なる物質から成る2以上の層の積層体として形成することも可能である。

【0025】陽極2の厚みは、必要とする透明性により異なる。透明性が必要とされる場合は、可視光の透過率を、通常60%以上、好ましくは80%以上とすることが望ましく、この場合、厚みは、通常10～1000nm、好ましく

は20～500nm程度である。不透明でよい場合、陽極2の厚みは基板1と同程度でもよい。

【0026】図1～3の素子構造においては、陽極2の上に正孔注入層3が設けられる。この正孔注入層3に用いられる材料に要求される条件としては、陽極2からの正孔注入効率が高く、かつ、注入された正孔を効率よく輸送することができる材料であることが必要である。そのためには、イオン化ポテンシャルが小さく、可視光の光に対して透明性が高く、しかも正孔移動度が大きく、さらに安定性に優れ、トラップとなる不純物が製造時や使用時に発生しにくいことが要求される。

【0027】本発明の有機電界発光素子は、前述した、一般式(I)で表わされる部分構造を有し、かつ、重量平均分子量が100～1,000,000、好ましくは1,000～100,000であるピロール誘導体と、周期表における3族から11族までの少なくとも一種の金属及び／又は金属イオンを含有する層、好ましくはピロール誘導体と金属及び／又は金属イオンを含有する化合物、より好ましくは、該ピロール誘導体のピロール環に金属及び／又は金属イオンが配位した錯体化合物を含有する層を、この正孔注入層3として用いることが好ましい。

【0028】本発明で用いるピロール誘導体の部分構造を示す前記一般式(I)において、好ましくは、R<sup>1</sup>及びR<sup>2</sup>は、各々独立して、水素原子、置換基を有していてもよいアルキル基、置換基を有していてもよいシクロアルキル基、置換基を有していてもよいアルコキシ基、置換基を有していてもよいシクロアルキルオキシ基、置換基を有していてもよい芳香族炭化水素環基であり、前記置換基としてはメチル基、エチル基等の炭素数1～8の直鎖又は分岐のアルキル基；メトキシ基、エトキシ基等の炭素数1～6の直鎖又は分岐のアルコキシ基が挙げられる。特に好ましくは、R<sup>1</sup>は水素原子、R<sup>2</sup>は炭素数5～8のアルキル基である。

【0029】R<sup>3</sup>は、好ましくは、水素原子、炭素数1～6の直鎖又は分岐のアルキル基であり、特に好ましくは水素原子である。

【0030】上述のピロール誘導体と組み合わせて用いる金属及び／又は金属イオンとしては、ピロール環に配位結合を形成しうるものが好ましく、配位結合を形成しやすいという点において、周期表に置ける3族から11族の遷移元素を用いる。この金属及び／又は金属イオンとしては、中でも5族、8族、9族又は10族に属するものが好ましく、特に5族又は白金族に属するものが好ましく、最も好ましくは、バナジウム、パラジウム及びこれらの金属イオンである。

【0031】一般式(I)で表される部分構造を有するピロール誘導体のピロール環に上記金属及び／又は金属イオンが配位した錯体化合物は、例えば、平尾らの方法(SYNLETT, 12巻, 1213頁, 1996年)に開示されている

経路で合成される。

【0032】具体的には、上述のピロール誘導体と、該ピロール誘導体に含まれるピロール環と配位結合し得る金属及び/又は金属イオンを供給し得る金属化合物とを溶媒中で混合すると、通常1時間~2日間で、ピロール誘導体におけるピロール環の少なくとも一部と、金属化合物由来の金属及び/又は金属イオンとの間に、配位結合が形成される。この配位結合の形成反応の進行は、反応系の紫外可視スペクトルを測定し、その変化により確認することができる。

10

【0033】この配位結合の形成反応において、一般式(I)で表される部分構造を有するピロール誘導体の構造、混合する金属化合物、及び配位結合形成後の錯体の配位結合部分の予想される構造について、好ましい具体例を表1~7に示すが、本発明は何らこれらに限定されるものではない。なお、表6、7においてMeはメチル基を示し、Etはエチル基を示す。

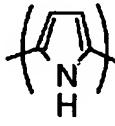
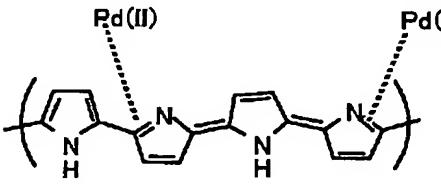
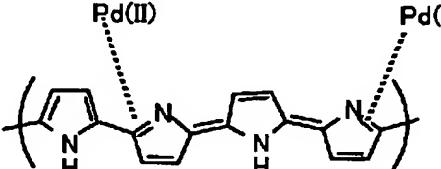
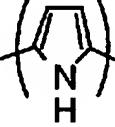
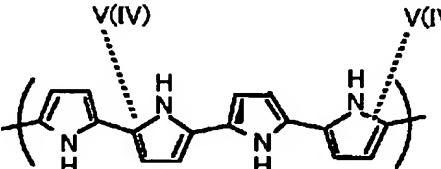
【0034】

【表1】

番号	部分構造	金属化合物	予想される構造
1		PdCl <sub>2</sub> (CH <sub>3</sub> CN) <sub>2</sub>	
2		PdCl <sub>2</sub> (BPHEPA)(CH <sub>3</sub> CN) = O N NH Pd Ph CH <sub>3</sub> CN Cl <sub>2</sub>	
3		VCl <sub>3</sub>	

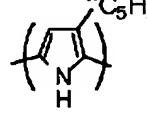
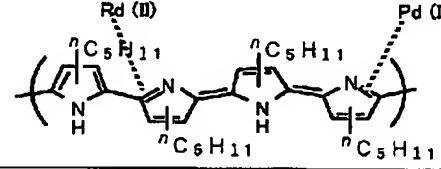
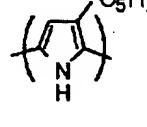
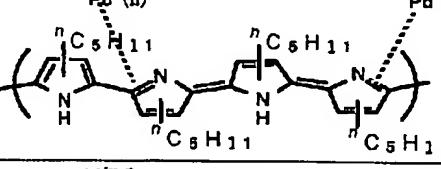
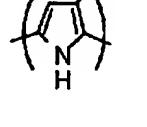
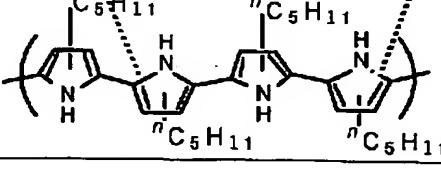
【0035】

【表2】

番号	部分構造	金属化合物	予想される構造
4		$PdCl_2(CH_3CN)_2$	
5		$PdCl_2(BPHEPA)(CH_3CN)$	
6		$VCl_3$	

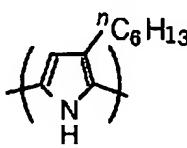
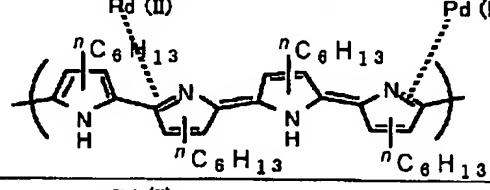
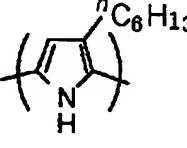
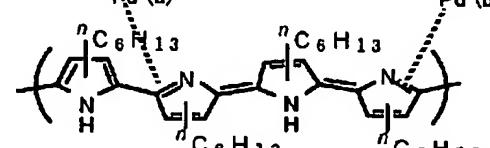
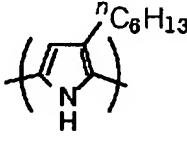
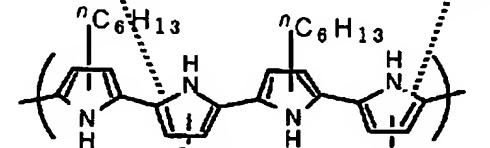
【0036】

【表3】

番号	部分構造	金属化合物	予想される構造
7		$PdCl_2(CH_3CN)_2$	
8		$PdCl_2(BPHEPA)(CH_3CN)$	
9		$VCl_3$	

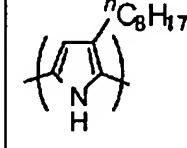
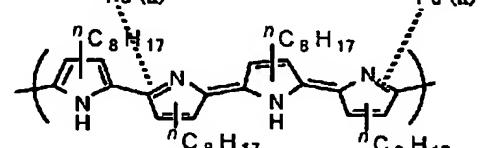
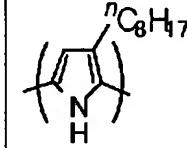
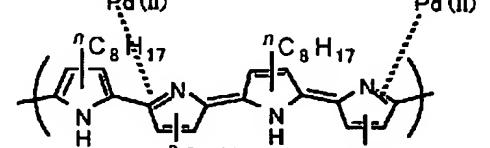
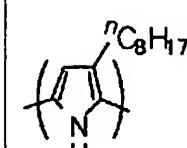
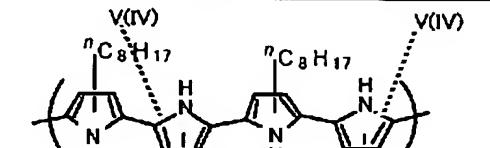
【0037】

【表4】

番号	部分構造	金属化合物	予想される構造
10		PdCl <sub>2</sub> (CH <sub>3</sub> CN) <sub>2</sub>	
11		PdCl <sub>2</sub> (BPHEPA)(CH <sub>3</sub> CN)	
12		VC <sub>1</sub> <sub>3</sub>	

【0038】

【表5】

番号	部分構造	金属化合物	予想される構造
13		PdCl <sub>2</sub> (CH <sub>3</sub> CN) <sub>2</sub>	
14		PdCl <sub>2</sub> (BPHEPA)(CH <sub>3</sub> CN)	
15		VC <sub>1</sub> <sub>3</sub>	

【0039】

【表6】

番号	部分構造	金属化合物	予想される構造
16		$PdCl_2(CH_3CN)_2$	
17		$PdCl_2(BPHEPA)(CH_3CN)$	
18		$VC_1_3$	

【0040】

【表7】

番号	部分構造	金属化合物	予想される構造
19		$PdCl_2(CH_3CN)_2$	
20		$PdCl_2(BPHEPA)(CH_3CN)$	
21		$VC_1_3$	
22		$VC_1_3$	

【0041】前述したように、ピロール誘導体と金属及び／又は金属イオンとを含有する化合物（以下「金属含有ポリピロール系化合物」と称す場合がある。）は、表1～7に「予想される構造」として示した配位結合を形成した構造のみならず、「部分構造」として示した、配位結合を形成していない部分を残していくてもよい。金属含有ポリピロール系化合物中のピロール誘導体に対する金属及び／又は金属イオンの量には特に制限はなく、通常、該金属含有ポリピロール系化合物に含有されるピロール環構造の1～5割程度に金属及び／又は金属イオン

が配位しているものと考えられる。また、この金属含有ポリピロール系化合物は、同一化合物中に、金属及び／又は金属イオンを複数種含んでいても良く、一般式（I）で表される部分構造や、これに由来する配位結合形成部分を、各々複数種含んでいてもよい。

【0042】また、ピロール誘導体と金属イオンを含有する金属含有ポリピロール系化合物の場合、これを含有する層中に、該金属イオンの対イオンを含有していくてもよい。この場合、対イオンの種類には特に制限はなく、例えば金属含有ポリピロール系化合物の製造時に使用す

る金属化合物由来のイオンが挙げられる。

【0043】金属含有ポリピロール系化合物は、本発明の性能を損なわない限り、表1～7に「部分構造」として示した配位結合を形成していない部分や、「予想される構造」として示した配位結合を形成した構造以外の部分構造を有していてもよいが、好ましくはこれら「部分構造」と「予想される構造」のみからなる化合物であることが望ましい。

【0044】なお、金属含有ポリピロール系化合物を含む層（図1～3の実施の形態では正孔注入層）には、この金属含有ポリピロール系化合物の他に、表1～7において「部分構造」として示した構造のみからなる化合物、即ち金属及び／又は金属イオンと結合した部分を有さない化合物を含んでいてもよい。また、ピロール誘導体と結合していない金属及び／又は金属イオンを更に含んでいてもよい。

【0045】このような金属含有ポリピロール系化合物を含む正孔注入層3は、例えば、ピロール誘導体と該ピロール誘導体に含まれるピロール環と配位結合し得る金属及び／又は金属イオンを供給し得る金属化合物とを溶媒中で混合し、紫外吸収スペクトル測定により配位結合形成反応の終了を確認した後、得られた金属含有ポリピロール系化合物を塗布法により前記陽極2上に塗布することにより形成される。この塗布に当っては、必要に応じてこの金属含有ポリピロール系化合物に対して所定量の正孔のトラップにならないバインダー樹脂や塗布性改良剤などの添加剤を添加し、溶解して塗布溶液を調製し、スピンドルコート法やディップコート法などの方法により陽極2上に塗布し、乾燥して正孔注入層3を形成する。金属含有ポリピロール系化合物の分子量が小さい場合には、真空蒸着法によって正孔注入層を成膜する事も可能である。

【0046】本発明において、正孔注入層3には、電子受容性化合物を含有させることなく十分な発光特性を得ることができることから、正孔注入層の形成に当っては電子受容性化合物を用いる必要はない。しかしながら、本発明に係る正孔注入層は電子受容性化合物を含有していてもよい。ただし、本発明の特徴を生かすには、正孔注入層3中に金属含有ポリピロール系化合物と、金属含有ポリピロール系化合物が金属イオンを含む場合の対イオン以外の成分はできるだけ少ない方が好ましく、電子受容性化合物やバインダー樹脂のような他の成分は非含有であるか、含有する場合には正孔注入層中の含有量は合計で50重量%以下であることが好ましい。

【0047】このようにして形成される正孔注入層3の膜厚は、通常5～1000 nm、好ましくは10～500 nmである。

【0048】正孔注入層3の上には発光層5が設けられる。発光層5は、電界を与えられた電極間において陰極からの注入された電子と正孔注入層から輸送された正孔

を効率よく再結合し、かつ、再結合により効率よく発光する材料から形成される。

【0049】このような条件を満たす材料としては、8-ヒドロキシキノリンのアルミニウム錯体などの金属錯体（特開昭59-194393号公報）、10-ヒドロキシベンゾ[h]キノリンの金属錯体（特開平6-322362号公報）、ビススチリルベンゼン誘導体（特開平1-245087号公報、同2-222484号公報）、ビススチリルアリーレン誘導体（特開平2-247278号公報）、(2-ヒドロキシフェニル)ベンゾチアゾールの金属錯体（特開平8-315983号公報）、シロール誘導体等が挙げられる。これらの発光層材料は、通常は真空蒸着法により正孔注入層3上に積層される。

【0050】素子の発光効率を向上させるとともに発光色を変える目的で、例えば、8-ヒドロキシキノリンのアルミニウム錯体をホスト材料として、クマリン等のレーザ用蛍光色素をドープすること（J. Appl. Phys., 65巻, 3610頁, 1989年）等が行われている。この方法の利点としては、

20 1) 高効率の蛍光色素により発光効率が向上、  
2) 蛍光色素の選択により発光波長が可変、  
3) 濃度消光を起こす蛍光色素も使用可能、  
4) 薄膜性のわるい蛍光色素も使用可能、  
等が挙げられる。

【0051】素子の駆動寿命を改善する目的においても、前記発光層材料をホスト材料として、蛍光色素をドープすることは有効である。例えば、8-ヒドロキシキノリンのアルミニウム錯体などの金属錯体をホスト材料として、ルブレンに代表されるナフタセン誘導体（特開平4-335087号公報）、キナクリドン誘導体（特開平5-70773号公報）、ペリレン等の縮合多環芳香族環（特開平5-198377号公報）を、ホスト材料に対して0.1～10重量%ドープすることにより、素子の発光特性、特に駆動安定性を大きく向上させることができる。発光層のホスト材料に上記ナフタセン誘導体、キナクリドン誘導体、ペリレン等の蛍光色素をドープする方法としては、共蒸着による方法と蒸着源を予め所定の濃度で混合しておく方法がある。

【0052】高分子系の発光層材料としては、先に挙げたポリ(p-フェニレンビニレン)、ポリ[2-メトキシ-5-(2-エチルヘキシルオキシ)-1,4-フェニレンビニレン]、ポリ(3-アルキルチオフェン)等の高分子材料や、ポリビニルカルバゾール等の高分子に発光材料と電子移動材料を混合した系等が挙げられる。これらの材料は正孔注入層と同様にスピンドルコートやディップコート等の方法により正孔注入層3上に塗布して薄膜化される。

【0053】このようにして形成される発光層5の膜厚は、通常10～200 nm、好ましくは30～100 nmである。

【0054】有機電解発光素子においては、素子の発光特性を向上させるために、図2に示すように、正孔輸送

層4を正孔注入層3と発光層5との間に設けたり、さらには、図3に示すように電子輸送層6を発光層5と陰極7との間に設けるなど機能分離型にすることが行われる。

【0055】図2及び図3の機能分離型素子において、正孔輸送層4の材料としては、正孔注入層3からの正孔注入効率が高く、かつ、注入された正孔を効率よく輸送することができる材料であることが必要である。そのためには、イオン化ポテンシャルが小さく、しかも正孔移動度が大きく、さらに安定性に優れ、トラップとなる不純物が製造時や使用時に発生しにくいことが要求される。

【0056】このような正孔輸送材料としては、例えば、1,1-ビス(4-ジ-p-トリルアミノフェニル)シクロヘキサン等の3級芳香族アミンユニットを連結した芳香族ジアミン化合物(特開昭59-194393号公報)、4,4'-ビス[N-(1-ナフチル)-N-フェニルアミノ]ビフェニルで代表される2個以上の3級アミンを含み2個以上の縮合芳香族環が窒素原子に置換した芳香族アミン(特開平5-234681号公報)、トリフェニルベンゼンの誘導体でスターバースト構造を有する芳香族トリアミン(米国特許第4,923,774号)、N,N'-ジフェニル-N,N'-ビス(3-メチルフェニル)ビフェニル-4,4'-ジアミン等の芳香族ジアミン(米国特許第4,764,625号)、分子全体として立体的に非対称なトリフェニルアミン誘導体(特開平4-129271号公報)、ピレニル基に芳香族ジアミノ基が複数個置換した化合物(特開平4-175395号公報)、エチレン基で3級芳香族アミンユニットを連結した芳香族ジアミン(特開平4-264189号公報)、スチリル構造を有する芳香族ジアミン(特開平4-290851号公報)、チオフェン基で芳香族3級アミンユニットを連結したもの(特開平4-304466号公報)、スターバースト型芳香族トリアミン(特開平4-308688号公報)、ベンジルフェニル化合物(特開平4-364153号公報)、フルオレン基で3級アミンを連結したもの(特開平5-25473号公報)、トリアミン化合物(特開平5-239455号公報)、ビスジピリジルアミノビフェニル(特開平5-320634号公報)、N,N,N-トリフェニルアミン誘導体(特開平6-1972号公報)、フェノキサジン構造を有する芳香族ジアミン(特開平7-138562号公報)、ジアミノフェニルフェナントリジン誘導体(特開平7-252474号公報)、シラザン化合物(米国特許第4,950,950号公報)、シラナミン誘導体(特開平6-49079号公報)、ホスファミン誘導体(特開平6-25659号公報)等が挙げられる。これらの化合物は、単独で用いてもよいし、必要に応じて2種以上を混合して用いてもよい。

【0057】上記の化合物以外に、正孔輸送層4の材料として、ポリビニルカルバゾールやポリシラン、ポリフオスファゼン(特開平5-310949号公報)、ポリアミド(特開平5-310949号公報)、ポリビニルトリフェニル

アミン(特開平7-53953号公報)、トリフェニルアミン骨格を有する高分子(特開平4-133065号公報)や、芳香族アミンを含有するポリメタクリレート等の高分子材料が挙げられる。

【0058】正孔輸送層4は、上記の正孔輸送材料を、塗布法あるいは真空蒸着法にて、前記正孔注入層3上に積層することにより形成される。

【0059】塗布法の場合は、正孔輸送材料の1種又は2種以上と、必要により正孔のトラップにならないバイ10ンダー樹脂や塗布性改良剤などの添加剤を溶解して塗布溶液を調製し、これをスピンドルコート法などの方法により正孔注入層3上に塗布し、乾燥して正孔輸送層4を形成する。ここでバインダー樹脂としては、ポリカーボネート、ポリアリレート、ポリエステル等が挙げられる。バインダー樹脂は添加量が多いと正孔移動度を低下させるので、少ない方が望ましく、通常、正孔輸送層4中の含有量は50重量%以下が好ましい。

【0060】真空蒸着法の場合には、正孔輸送材料を真空容器内に設置されたルツボに入れ、真空容器内を適当20な真空ポンプで10<sup>-4</sup>Pa程度にまで排気した後、ルツボを加熱して、正孔輸送材料を蒸発させ、ルツボと向き合って置かれた、正孔注入層3が形成された基板1上に正孔輸送層4を形成させる。

【0061】このようにして形成される正孔輸送層4の膜厚は、通常10~300nm、好ましくは30~100nmである。このように薄い膜を一様に形成するためには、一般に真空蒸着法がよく用いられる。

【0062】有機電界発光素子の発光効率をさらに向上させる方法として、図3に示すように発光層4の上にさらに電子輸送層6を積層することもできる。この電子輸送層6に用いられる化合物には、陰極7からの電子注入が容易で、電子の輸送能力がさらに大きいことが要求される。このような電子輸送材料としては、既に発光層材料として挙げた8-ヒドロキシキノリンのアルミニウム錯体、オキサジアゾール誘導体(Appl. Phys. Lett., 55卷, 1489頁, 1989年)やそれらをポリメタクリル酸メチル(PMMA)等の樹脂に分散した系、フェナントロリン誘導体(特開平5-331459号公報)、2-t-ブチル-9,10-N,N'-ジシアノアントラキノンジイミン、n型水素化非晶質炭化シリコン、n型硫化亜鉛、n型セレン化亜鉛等が挙げられる。

【0063】電子輸送層6の膜厚は、通常5~200nm、好ましくは10~100nmである。

【0064】陰極7は、図1, 2における発光層5又は図3における電子輸送層6に電子を注入する役割を果たす。陰極7として用いられる材料は、前記陽極2に使用される材料を用いることが可能であるが、効率よく電子注入を行なうには、仕事関数の低い金属が好ましく、スズ、マグネシウム、インジウム、カルシウム、アルミニウム、銀等の適当な金属又はそれらの合金が用いられ

る。具体例としては、マグネシウムー銀合金、マグネシウムーインジウム合金、アルミニウムーリチウム合金等の低仕事関数合金電極が挙げられる。

【0065】陰極7の膜厚は通常、陽極2と同様である。

【0066】低仕事関数金属から成る陰極を保護する目的で、陰極7上にさらに、仕事関数が高く大気に対して安定な金属層を積層することは素子の安定性を増す上で有効である。この目的のために、アルミニウム、銀、銅、ニッケル、クロム、金、白金等の金属が使われる。

【0067】さらに、陰極7と発光層5又は電子輸送層6との界面にLiF、MgF<sub>2</sub>、Li<sub>2</sub>Oなどの極薄絶縁膜（膜厚0.1～5nm）を挿入することも、素子の効率を向上させる有効な方法である（Appl. Phys. Lett., 70巻, 152頁, 1997年；特開平10-74586号公報；IEEE Trans. Electron. Devices, 44巻, 1245頁, 1997年）。

【0068】図1～3は、本発明で採用される素子構造の一例であって、本発明は何ら図示のものに限定されるものではない。例えば、図1とは逆の構造、即ち、基板1上に陰極7、発光層5、正孔注入層3、陽極2の順に積層することも可能であり、既述したように少なくとも一方が透明性の高い2枚の基板の間に本発明の有機電界発光素子を設けることも可能である。同様に、図2及び図3に示したものについても、前記各構成層を逆の構造に積層することも可能である。また、各層間、例えば発光層と正孔注入層との間、発光層と陰極との間に前述の層以外の任意の層が形成されていても良い。

【0069】

【実施例】次に、合成例、実験例、比較実験例、実施例及び比較例を挙げて本発明をより具体的に説明するが、本発明はその要旨を超えない限り、以下の実施例の記載に限定されるものではない。

【0070】合成例1：ポリ（ヘプチルピロール）の合成

0°Cにて濃度1 mol/lの塩酸60 mlにエタノール100 mlを加え、さらにヘプチルピロール2.0 mg (12.1 mmol) を溶解させた。過硫酸アンモニウム2.76 g (12.1 mmol) を1 mol/l塩酸40 mlに溶かし、このヘプチルピロール溶液に滴下した。滴下時間は15分とした。滴下終了後の黒色液を0°Cにて90分間攪拌した。ここまで操作では、反応液が0°Cを保つように反応系を冷却した。

【0071】さらに、25°Cで24時間攪拌した後、アスピレータを用いて反応液を吸引濾過した。濾別した黒色沈殿を、脱イオン水300 ml、エタノール100 ml、ジエチルエーテル100 mlで順次洗浄し、減圧乾燥した。得られた固体をテトラヒドロフラン（THF）300 mlに溶かし、1 mol/l水酸化ナトリウム水溶液50 mlを加えて2時間攪拌し、脱塩酸を行った。アスピレータを用いた吸引濾過により固体を濾別し、脱イオン水1 l、エタノール100 ml、ジエチルエーテル100 mlで洗浄した。洗浄後の黒色

固体を12時間減圧乾燥した。乾燥後の固体を、THF100 ml中で90分攪拌した後、濾過した。得られた濾液を20 mlまで濃縮した。これを1 lへキサン中に再沈殿させ、濾過、12時間の減圧乾燥を行い、黒色固体のポリ（ヘプチルピロール）0.94 gを得た。元素分析値及びゲル浸透クロマトグラフィー（GPC）による分子量分析値は以下の通りである。

元素分析値（重量%）：H=9.44, C=74.78, N=7.35, Cl=0.56

10 ポリスチレン基準の数平均分子量：3000

【0072】合成例2：ポリ（ヘプチルピロール）-PdCl<sub>2</sub> (CH<sub>3</sub>CN)<sub>2</sub>の合成

合成例1で得られたポリ（ヘプチルピロール）50 mg（ヘプチルピロール換算で0.31 mmol）及びPdCl<sub>2</sub> (CH<sub>3</sub>CN)<sub>2</sub> 40 mg (0.15 mmol) を反応容器に入れ、30分間減圧乾燥した。その後、反応系内をアルゴンで置換し、THF 30 mlを加えた。2時間攪拌した後、減圧下で反応液を濃縮し、ジエチルエーテル100 mlに再沈殿させ、沈殿を吸引濾過により濾別した。濾別したものをジエチルエーテル5 mlで洗浄した後、12時間減圧乾燥し、ポリ（ヘプチルピロール）-PdCl<sub>2</sub> (CH<sub>3</sub>CN)<sub>2</sub>（表1の番号（1）に対応）を得た。

【0073】このパラジウム含有ポリピロール系化合物は、ポリ（ヘプチルピロール）部分の数平均分子量は3000であり、紫外吸収スペクトルの測定結果から推定されるポリ（ヘプチルピロール）のピロール環とピロール環に配位したパラジウム原子数の比は、概ねピロール環：Pd=2:1である。

【0074】合成例3：ポリ（ヘプチルピロール）-BP

30 HEPA-Pd(CH<sub>3</sub>CN)Cl<sub>2</sub>の合成

合成例1で得られたポリ（ヘプチルピロール）41 mg（ヘプチルピロール換算で0.25 mmol）及びBPHEPA (N, N-ビス（フェニルエチル）-2, 6-ピリジンカルボキシアミド)-Pd(CH<sub>3</sub>CN)Cl<sub>2</sub> 52 mg (0.12 mmol) を反応容器に入れ、30分間減圧乾燥した。その後、反応系内をアルゴンで置換し、THF 30 mlを加えた。2時間攪拌した後、減圧下で反応液を濃縮し、酢酸エチル100 mlに再沈殿させ、沈殿を吸引濾過により濾別した。濾別したものをジエチルエーテル5 mlで洗浄し、12時間減圧乾燥した後、ポリ（ヘプチルピロール）-BPHEPA-Pd(CH<sub>3</sub>CN)Cl<sub>2</sub>（表1の番号（2）に対応）を得た。

【0075】このパラジウム含有ポリピロール系化合物は、ポリ（ヘプチルピロール）部分の数平均分子量は3000であり、紫外吸収スペクトルの測定結果から推定されるポリ（ヘプチルピロール）のピロール環とピロール環に配位したパラジウム原子数の比は、概ねピロール環：Pd=2:1である。

【0076】合成例4：ポリ（ヘプチルピロール）-VC

l<sub>3</sub>の合成

50 ポリ（ヘプチルピロール）41 mg（ヘプチルピロール換

算で0.25 mmol) 及びVCl<sub>3</sub> (thf (テトラヒドロフラン) 45 mg (0.12 mmol) を反応容器に入れ、30分間減圧乾燥した。その後、反応系内をアルゴンで置換し、THF 30 mlを加えた。20時間攪拌した後、減圧下で反応液を濃縮し、酢酸エチル100 mlに再沈殿させ、沈殿を吸引濾過により濾別した。濾別したものをジエチルエーテル5 mlで洗浄した後、12時間減圧乾燥し、ポリ(ヘプチルピロール) - VCl<sub>3</sub> (表1の番号(3)に対応)を得た。

【0077】このバナジウム含有ポリピロール系化合物は、ポリ(ヘプチルピロール)部分の数平均分子量は300であり、紫外吸収スペクトルの測定結果から推定されるポリ(ヘプチルピロール)のピロール環とピロール環に配位したバナジウム原子数の比は、概ねピロール環: V = 2 : 1である。

【0078】実験例1：ポリ(ヘプチルピロール)とPdCl<sub>2</sub> (CH<sub>3</sub>CN)<sub>2</sub>との錯形成の検討

ポリ(ヘプチルピロール) 1.6 mg (ヘプチルピロール換算で0.01 mmol) 及びPdCl<sub>2</sub> (CH<sub>3</sub>CN)<sub>2</sub> 1.3 mg (0.005 mmol) をそれぞれ5 ml メスフラスコに取り、セプタムキャップを取り付け、注射針を用いてアルゴン置換した。ここに溶媒として、THFを標線まで加えることにより、ポリ(ヘプチルピロール)の2.0 mmol/l溶液(ヘプチルピロール換算)及びPdCl<sub>2</sub> (CH<sub>3</sub>CN)<sub>2</sub>の1.0 mmol/l溶液を得た。アルゴン置換した別の5 mlメスフラスコ6個に、それぞれポリ(ヘプチルピロール)のTHF溶液125 μlを加え、さらに6個の内5個のメスフラスコにPdCl<sub>2</sub> (CH<sub>3</sub>CN)<sub>2</sub>のTHF溶液を50、100、150、200、250 μlそれぞれ加えた。この後、すべてのメスフラスコにTHFを標線まで加えた。これらの溶液をアルゴン置換したセル内にそれぞれ入れ、紫外可視吸収スペクトルを観測した。バナジウム原子の数とヘプチルピロール環の数の比が1:1となる溶液の紫外可視吸収スペクトルの経時変化を図5に示す。吸光度は経時に増加し、この変化は2時間で収束した。

【0079】バナジウム原子の数とヘプチルピロール環の数の比が異なる6種類の溶液について、それぞれ2時間後に測定した620 nmの吸光度をプロットしたものを図6に示す。図6よりヘプチルピロール環1に対して、バナジウム原子が0.5で吸光度が飽和していることが明らかであり、ヘプチルピロール環とピロール環に配位したバナジウム原子の数の比は、概ねピロール環: Pd = 2:1であることがわかる。

【0080】実験例2：ポリ(ヘプチルピロール)とVCl<sub>3</sub>との錯形成の検討

実験例1と同様にして、ポリ(ヘプチルピロール)のTHF溶液、及びVCl<sub>3</sub> (thf) のTHF溶液を混合し、紫外可視吸収スペクトルを観測した。バナジウム原子の数とヘプチルピロール環の数の比が1:1となる溶液の紫外可視吸収スペクトルの経時変化を図7に示す。吸光度は経的に変化し、この変化は20時間で収束した。

【0081】バナジウム原子の数とヘプチルピロール環の数の比が異なる6種類の溶液について、それぞれ2時間後に測定した700 nmの吸光度をプロットしたものを図8に示す。図8よりヘプチルピロール環1に対して、バナジウム原子が0.5で吸光度がそれ以上減少しないことが明らかであり、ヘプチルピロール環とピロール環に配位したバナジウム原子の数の比は、概ねピロール環: V = 2:1であることがわかる。

【0082】実験例3：バナジウム含有ポリピロール系化合物の成膜実験

ガラス基板をアセトンで超音波洗浄、純水で水洗、イソプロピルアルコールで超音波洗浄、乾燥空素で乾燥、UV/オゾン洗浄を行った後、合成例2で得られたバナジウム含有ポリピロール系化合物(表1の番号(1)に対応)を下記の条件で、上記ガラス基板上にスピニコートした。

溶媒 1,2-ジクロロエタン

塗布液濃度 5 [mg/ml]

スピナ回転数 1500 [rpm]

20 スピナ回転時間 30 [秒]

乾燥条件 60分間-120°C加熱乾燥

【0083】上記のスピニコートにより40 nmの膜厚の均一な薄膜が形成された。この薄膜試料のイオン化ポテンシャルを理研計器(株)製の紫外線電子分析装置(AC-1)を用いて測定したところ、5.19 eVの値を示した。この薄膜試料の可視部分の吸収スペクトルを測定した結果を図4に示す。図4からも明らかのように、可視光領域において透明な膜が得られた。

【0084】実験例4：バナジウム含有ポリピロール系化合物の成膜実験

合成例4で得られたバナジウム含有ポリピロール系化合物(表1の番号(3)に対応)を実験例3と同様の条件でガラス基板上にスピニコートした。

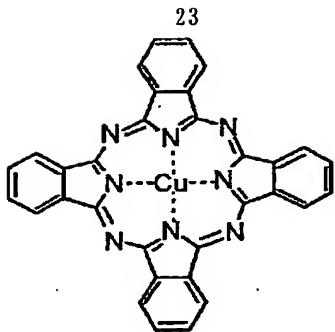
【0085】上記のスピニコートにより45 nmの膜厚の均一な薄膜が形成された。この薄膜試料のイオン化ポテンシャルを測定したところ、5.01 eVであった。

【0086】比較実験例1：銅フタロシアニンの成膜実験

実験例3と同様にして洗浄したガラス基板を真空蒸着装置内に設置した。上記装置の粗排気を油回転ポンプにより行った後、装置内の真空度が $2 \times 10^{-6}$  Torr (約 $2.7 \times 10^{-4}$  Pa) 以下になるまで液体窒素トラップを備えた油拡散ポンプを用いて排気した。上記装置内に配置されたモリブデンポートに入れた、下記構造式で示される銅フタロシアニンを加熱して蒸着を行った。蒸着時の真空度は $2 \times 10^{-6}$  Torr (約 $2.7 \times 10^{-4}$  Pa) で、蒸着速度 0.2 nm/秒で膜厚30 nmの膜を成膜した。

【0087】

【化3】



【0088】この薄膜試料の可視部分の透過スペクトル 10 を測定した結果を図4に示す。図4から、550～700nmの波長領域において吸収があり、フルカラー表示への適用には問題があることがわかる。

【0089】実施例1

図2に示す構造を有する有機電界発光素子を以下の方法で作製した。

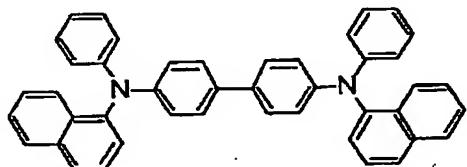
【0090】ガラス基板1上にインジウム・スズ酸化物 (ITO) 透明導電膜を120nm堆積したもの (ジオマック社製; 電子ビーム成膜品; シート抵抗15Ω) を通常のフォトリソグラフィ技術と塩酸エッティングを用いて2mm幅のストライプにパターニングして陽極2を形成した。パターン形成したITO基板を、アセトンによる超音波洗浄、純水による水洗、イソプロピルアルコールによる超音波洗浄の順で洗浄後、窒素プローラーで乾燥させ、最後に紫外線オゾン洗浄を行った。

【0091】次いで、合成例2で得られたパラジウム含有ポリピロール系化合物 (表1の番号(1)に対応) を実験例1と同一条件で、上記ITOガラス基板上にスピニコートした。このスピニコートにより40nmの膜厚の均一な薄膜形状を有する正孔注入層3を形成した。

【0092】次に、上記正孔注入層3を塗布成膜した基板を真空蒸着装置内に設置した。この装置の粗排気を油回転ポンプにより行った後、装置内の真空度が $2 \times 10^{-6}$  Torr (約 $2.7 \times 10^{-4}$  Pa) 以下になるまで液体窒素トラップを備えた油拡散ポンプを用いて排気した。上記装置内に配置されたセラミックルツボに入れた下記構造式で示される芳香族アミン化合物: 4,4'-ビス[N-(1-ナフチル)-N-フェニルアミノ]ビフェニルを加熱して蒸着を行った。蒸着時の真空度は $1.3 \times 10^{-6}$  Torr (約 $1.7 \times 10^{-4}$  Pa)、蒸着速度は0.3nm/秒で、膜厚20nmの膜を正孔注入層3の上に積層して正孔輸送層4を完成させた。

【0093】

【化4】

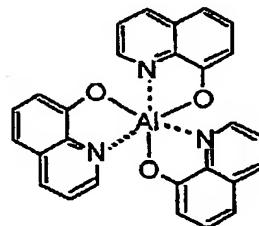


【0094】引続き、発光層5の材料として、下記構造 50

式で示されるアルミニウムの8-ヒドロキシキノリン錯体: Al(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>NO)<sub>3</sub>を正孔輸送層4と同様にして蒸着を行った。この時のアルミニウムの8-ヒドロキシキノリン錯体のルツボ温度は275～285℃の範囲で制御し、蒸着時の真空度は $1.1 \times 10^{-6}$  Torr (約 $1.5 \times 10^{-4}$  Pa)、蒸着速度は0.4nm/秒で、蒸着された発光層の膜厚は75nmであった。

【0095】

【化5】



【0096】上記の正孔輸送層4及び発光層5を真空蒸着する時の基板温度は室温に保持した。

【0097】ここで、発光層5までの蒸着を行った素子を一度前記真空蒸着装置内より大気中に取り出して、陰極蒸着用のマスクとして2mm幅のストライプ状シャドーマスクを、陽極2のITOストライプとは直交するよう 20 に素子に密着させて、別の真空蒸着装置内に設置して有機層と同様にして装置内の真空度が $2 \times 10^{-6}$  Torr (約 $2.7 \times 10^{-4}$  Pa) 以下になるまで排気した。その後、陰極7として、先ず、フッ化マグネシウム (MgF<sub>2</sub>) をモリブデンポートを用いて、蒸着速度0.1nm/秒、真空度 $7.0 \times 10^{-6}$  Torr (約 $9.3 \times 10^{-4}$  Pa) で、0.5nmの膜厚で発光層5の上に成膜した。次に、アルミニウムを同様にモリブデン 30 ポートにより加熱して、蒸着速度0.5nm/秒、真空度 $1 \times 10^{-5}$  Torr (約 $1.3 \times 10^{-3}$  Pa) で膜厚40nmのアルミニウム層を形成した。さらに、その上に、陰極の導電性を高めるために銅を、同様にモリブデンポートにより加熱して、蒸着速度0.5nm/秒、 $1 \times 10^{-5}$  Torr (約 $1.3 \times 10^{-3}$  Pa) で膜厚40nmの銅層を形成して陰極7を完成させた。以上の3層型陰極7の蒸着時の基板温度は室温に保持した。

【0098】以上のようにして、2mm×2mmのサイズの発光面積部分を有する有機電界発光素子が得られた。この素子の発光特性を表8に示す。表8において、発光輝度は $250\text{mA}/\text{cm}^2$ の電流密度での値、発光効率は $100\text{cd}/\text{m}^2$ での値、輝度/電流は輝度-電流密度特性の傾きを、電圧は $100\text{cd}/\text{m}^2$ での値を各々示す。

【0099】表8より、低電圧で高輝度かつ高発光効率で発光する素子が得られたことが明らかである。

【0100】実施例2

正孔注入層として、合成例3で得られたパラジウム含有ポリピロール系化合物 (表1の番号(2)に対応) を塗布成膜した他は、実施例1と同様にして図2に示す構造を有する有機電界発光素子を作製した。この素子の発光特性を表8に示す。

【0101】表8より、低電圧で高輝度かつ高発光効率で発光する素子が得られたことが明らかである。

【0102】実施例3

正孔注入層として合成例4で得られたバナジウム含有ポリピロール系化合物（表1の番号（3）に対応）を塗布成膜した他は、実施例1と同様にして図2に示す構造を有する有機電界発光素子を作製した。この素子の発光特性を表8に示す。

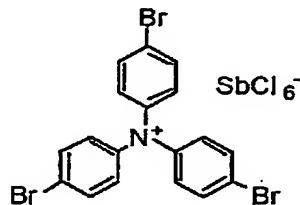
【0103】表8より、低電圧で高輝度かつ高発光効率で発光する素子が得られたことが明らかである。

【0104】実施例4

正孔注入層として合成例2で得られたパラジウム含有ポリピロール系化合物（表1の番号（1）に対応）と、電子受容性化合物としての下記構造式で示されるTBP AH（トリス（4-ブロモフェニル）アミニウムヘキサクロロアンチモネート）を混合した液を塗布成膜した他は、実施例1と同様にして図2に示す構造を有する有機電界発光素子を作製した。なお、正孔注入層3に含まれるTBP AHの量は10重量%とした。この素子の発光特性を表8に示す。

【0105】

【化6】



	通電電流 250 mA/cm <sup>2</sup> 時の 発光輝度 [cd/m <sup>2</sup> ]	発光輝度 100 cd/m <sup>2</sup> 時の 発光効率 [lm/W]	発光輝度 100 cd/m <sup>2</sup> 時の 輝度/電流 [cd/A]	発光輝度 100 cd/m <sup>2</sup> 時 の駆動電圧 [V]
実施例1	12000	2.8	3.9	4.4
実施例2	7700	2.9	3.9	4.3
実施例3	7100	1.5	2.5	5.1
実施例4	7400	1.7	2.8	5.0
実施例5	5900	1.5	3.0	6.5
比較例1	8900	1.4	3.7	7.7

【0111】正孔注入層3に金属含有ポリピロール系化合物のみを用いた実施例1～3の結果と、金属含有ポリピロール系化合物と電子受容性化合物とを用いた実施例4、5の結果とを比較することにより、本発明では、金属含有ポリピロール系化合物を含有する正孔注入層を形成することにより、電子受容性化合物の添加を必要とすることなく、低電圧での高発光効率駆動が可能な有機電界発光素子が提供されることが明らかである。

【0112】

【発明の効果】以上詳述した通り、本発明の有機電界発

【0106】表8より、低電圧で高輝度かつ高発光効率で発光する素子が得られたことが明らかである。

【0107】実施例5

正孔注入層として合成例4で得られたバナジウム含有ポリピロール系化合物（表1の番号（3）に対応）と、電子受容性化合物としてのTBP AHを混合した液を塗布成膜した他は、実施例1と同様にして図2に示す構造を有する有機電界発光素子を作製した。正孔注入層3に含まれるTBP AHの量は10重量%とした。この素子の発光特性を表8に示す。

【0108】表8より、低電圧で高輝度かつ高発光効率で発光する素子が得られたことが明らかである。

【0109】比較例1

正孔注入層を設けない他は、実施例1と同様にして素子を作製した。この素子の発光特性を表8に示す。

【0110】

【表8】

光素子によれば、正孔注入層への電子受容性分子の添加を必要とすることなく、低電圧、高発光効率で駆動させることができ、かつ長期間に亘って安定な発光特性を維持することができ、耐熱性にも優れた有機電界発光素子を得ることができる。

【0113】従って、本発明による有機電界発光素子は、フラットパネル・ディスプレイ（例えばOAコンピュータ用や壁掛けテレビ）や面発光体としての特徴を生かした光源（例えば、複写機の光源、液晶ディスプレイや計器類のバックライト光源）、表示板、標識灯への応

用が考えられ、その技術的価値は大きいものである。

【図面の簡単な説明】

【図 1】本発明の有機電界発光素子の実施の形態の一例を示す模式的な断面図である。

【図 2】本発明の有機電界発光素子の実施の形態の他の例を示す模式的な断面図である。

【図 3】本発明の有機電界発光素子の実施の形態の別の例を示す模式的な断面図である。

【図 4】実験例 3 及び比較実験例 1 で形成した薄膜の可視部分における透過スペクトルを示すグラフである。

【図 5】実験例 1 で調製したポリ (ヘプチルピロール) と  $PdCl_2 (CH_3CN)_2$  の溶液の紫外可視吸収スペクトルの経時変化を示すグラフである

【図 6】実験例 1 で測定したポリ (ヘプチルピロール) と  $PdCl_2 (CH_3CN)_2$  の溶液の混合 2 時間後に観測した紫外可視吸収スペクトルの 620 nm における吸光度を、  $PdCl_2 (CH_3CN)_2$  とヘプチルピロール環の比に対してプロットした

グラフである。

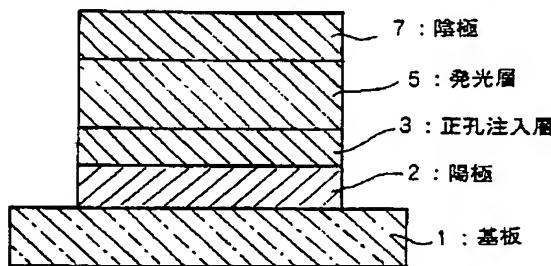
【図 7】実験例 2 で調製したポリ (ヘプチルピロール) と  $VCl_3 (thf)_2$  の溶液の紫外可視吸収スペクトルの経時変化を示すグラフである。

【図 8】実験例 2 で測定したポリ (ヘプチルピロール) と  $VCl_3 (thf)_2$  の溶液の混合 24 時間後に観測した紫外可視吸収スペクトルの 700 nm における吸光度を、  $VCl_3 (thf)_2$  とヘプチルピロール環の比に対してプロットしたグラフである。

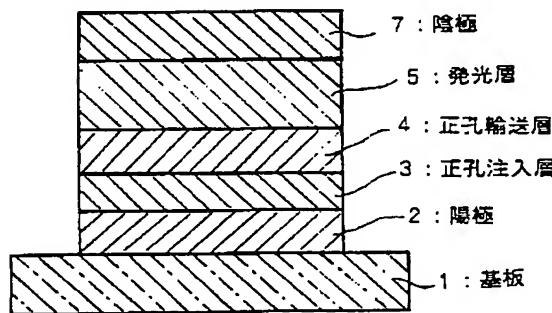
10 【符号の説明】

- 1 基板
- 2 陽極
- 3 正孔注入層
- 4 正孔輸送層
- 5 発光層
- 6 電子輸送層
- 7 陰極

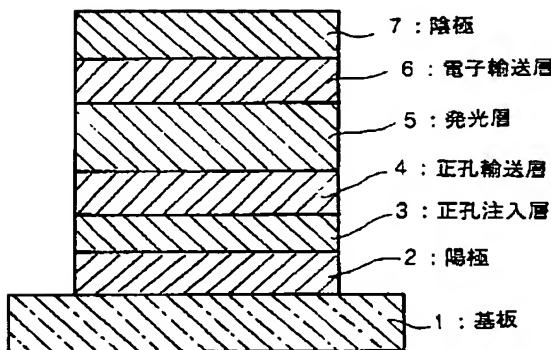
【図 1】



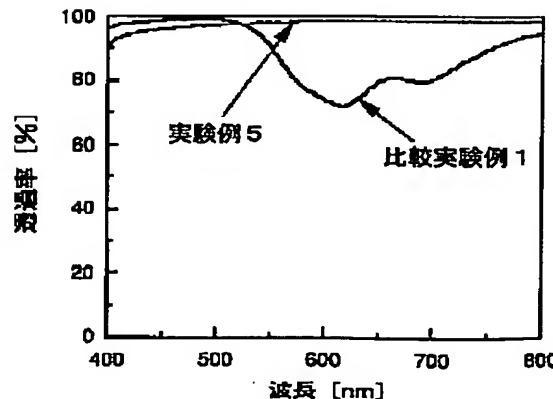
【図 2】



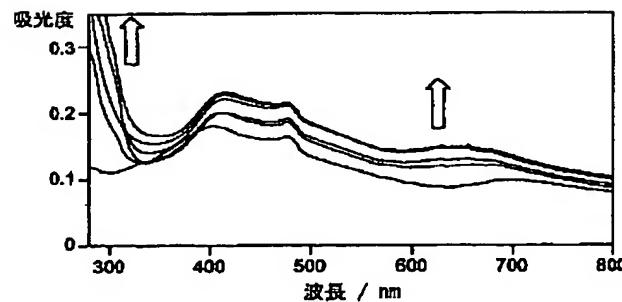
【図 3】



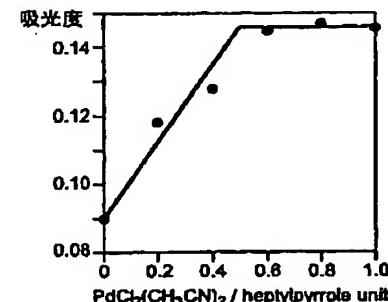
【図 4】



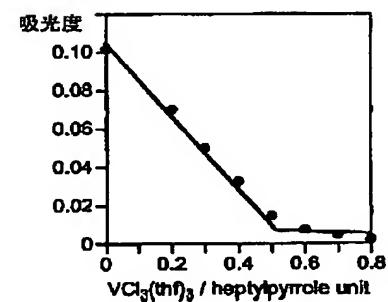
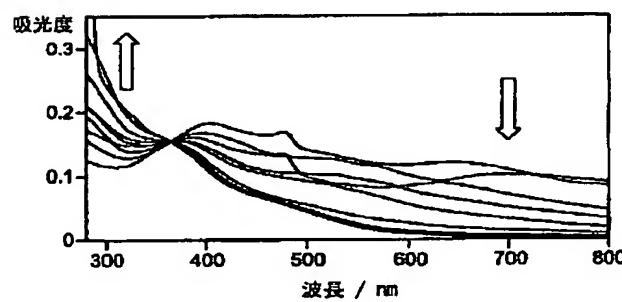
【図 5】



【図 6】



【図 7】



フロントページの続き

(72)発明者 緒方 朋行

神奈川県横浜市青葉区鴨志田町1000番地  
三菱化学株式会社内

(72)発明者 佐藤 佳晴

神奈川県横浜市青葉区鴨志田町1000番地  
三菱化学株式会社内

F ターム(参考) 3K007 AB02 AB03 AB11 AB14 BA06  
CA01 CB01 DA01 DB03 EB00